

Improved adhesion aq., low-solvent coating material for long pot life - comprises dispersion of epoxy resin, dispersant of aliphatic poly:ol and polyepoxide cpd., and reactive liq. diluent with epoxide gps.

Patent Number : DE19536381

International patents classification : C08G-059/06 C08K-003/20 C09D- 163/00 C09D-163/02 C08F -283/10 C08G-059/14 C08J-003/03 C08L -063/02 C09D-005/02 C09D-005/28 C09D-007/02 C09D-007/12 C09D- 163/10 C09D-171/00 C09J-163/00 C09J-163/02 C09J- 163/10

• Abstract :

DE19536381 A Aq., low-solvent coating material, contains:

(I) a base resin dispersion comprising:

(A) an epoxy resin obtd. by condensation of:

(A-1) 50-95 wt% epoxide(s) with at least 2 epoxide gps.; and

(A-2) 5-50 wt% aromatic polyol;

(B) a dispersant comprising:

(B-1) a condensation prod. of:

(B-11) an aliphatic polyol with a mol. wt. (Mw) of 200-20,000 g/mol; and

(B-12) an epoxide cpd. with at least 2 epoxide gps.;

(C) a diluent comprising:

(C-1) low-mol. wt. liq. epoxy-functional cpds.; and

(D) water., together with:

(II) an aq. hardener for (I) which is suitable for hardening at room temp. or elevated temp. (forced drying).

The amts. of components (I) and (II) are such that the ratio of the number of reactable epoxide gps. in (I) to the number of amine H atoms in (II) is (1:0.75)-(1:2.0).

Also claimed are:

(i) a process for the prodn. of aq. modified epoxy resin dispersions (I);

(ii) aq. low-solvent coating material obtd. by this process;

(iii) coatings produced with coating material; and

(iv) matt clear-coat compsns. and water-dilutable adhesives contg. aq. dispersions as above.

USE - Used for coating wood, concrete, stone, glass, plastics, composites, ceramics and metals.

ADVANTAGE - Provides low-solvent coating materials with high storage stability, a high solids content and a long pot life, enabling the prodn. of coatings with low water sensitivity, high elasticity and ultrahigh hardness, good to very good adhesion to a wide range of substrates, and improved anticorrosion properties for metal substrate s. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19536381 A1 19970403 DW1997-19 C09D -

163/00 15p * AP: 1995DE-1036381 19950929

CA2186424 A 19970330 DW1997-31 C09D-163/00 AP:

1996CA-2186424 19960925

AU9665895 A 19970410 DW1997-24 C09D-163/02 AP:

1996AU-0065895 19960927

JP09111181 A 19970428 DW1997-27 C09D-163/00 17p AP:

1996JP-0256898 19960927

EP-770635 A2 19970502 DW1997-22 C08G-059/06 Ger 17p AP:

1996EP-0115246 19960923 DSR: AT BE CH DE ES FR GB GR IT

LI NL SE

EP-770635 A3 19970507 DW1997-31 C09D-163/00 AP:

1996EP-0115246 19960923

US5925694 A 19990720 DW1999-35 C08K-003/20 AP:

1996US-0710985 19960925

Priority n° : 1995DE-1036381 19950929

Covered countries : 16

Publications count : 7

Cited patents : DE3643751 (Cat. D); DE4405148 (Cat. D); EP-

272595 (Cat. D); EP-639593 (Cat. D); US4315044 (Cat. D);

US4399242 (Cat. D); No- SR.Pub

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (FARH) HOECHST AG

(VIAN) VIANOVA RESINS GMBH

Inventor(s) : GODAU C; PFEIL A; STENGEL-RUTKOWSKI B

• Accession codes :

Accession N° : 1997-204432 [19]

Sec. Acc. n° CPI : C1997-065755

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A05-A01E4 A07-B04

A12-B01L G02-A02G

Derwent Classes : A21 A81 A82 G02 G03

• Update codes :

Basic update code : 1997-19

Equiv. update code : 1997-22; 1997-24;

1997-27; 1997-31; 1999-35



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 36 381 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 36 381.7
㉑ Anmeldetag: 29. 9. 95
㉒ Offenlegungstag: 3. 4. 97

㉓ Int. Cl.⁶:
C 09 D 163/00
C 09 D 5/02
C 09 D 5/28
C 09 J 163/00
// C09D 163/02,
163/04,4/00,C08G
59/06,59/08,59/12,
59/50,59/54

DE 195 36 381 A 1

㉔ Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

㉕ Erfinder:
Stengel-Rutkowski, Bernhard, 65207 Wiesbaden,
DE; Godau, Claus, 65399 Kiedrich, DE; Pfeil, Armin,
Dr., 86916 Kaufering, DE

㉖ **Reaktivverdünner-haltige Epoxid- und Epoxid-Polyacrylat-Dispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

㉗ Wäßrige, lösungsmittelarme Beschichtungsmittel, enthaltend eine Basisharz-Dispersion, bestehend aus einem Epoxidharz, hergestellt durch Kondensation von einer oder mehreren Epoxidverbindung(en) mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und einem aromatischen Polyol; einem Dispergiermittel aus einem Kondensationsprodukt aus einem aliphatischen Polyol mit einer gewichtsmittleren molaren Masse (M_w) von 200 bis 20000 g/Mol und einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül, und niedermolekularen, flüssigen epoxyfunktionellen Verbindungen als Verdünnungsmittel, sowie Wasser; ein wäßriges Härtungsmittel für das modifizierte Epoxidharz (I), welches sich für die Härtung bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen (forcierte Trocknung) eignet, wobei die Komponenten (I) und (II) in solchen Massenanteilen eingesetzt werden, daß das Verhältnis der Anzahl der zur Umsetzung befähigten Epoxidgruppen in (I) zur Anzahl der Aminwasserstoffatome in (II) zwischen 1 : 0,75 und 1 : 2,0 liegt. Die Beschichtungsmittel weisen eine verlängerte Topfzeit auf. Sie lassen sich zur Herstellung von Überzügen und in wasserlöslichen Klebstoffen einsetzen.

DE 195 36 381 A 1

Beschreibung

Aus der DE-A 36 43 751 sind bereits wäßrige Epoxidharzdispersionen bekannt, die in Gegenwart eines Kondensationsproduktes aus einem aliphatischen Polyol und einer Epoxidverbindung als Emulgator hergestellt werden. Dies wäßrigen Dispersionen enthalten jedoch neben Wasser immer ein gewisse Menge an organischen Lösungsmitteln. In der DE-A 41 28 487 wurde ein Weg beschrieben, wie man diese Menge an organischen Lösungsmitteln noch weiter verringern kann bei gleichzeitiger Verbesserung der Eigenschaften dieser Dispersionen. Dazu wird das Basisharz nicht mehr in Gegenwart des Emulgators kondensiert und flexibilisierend wirkende Polyepoxide als Rohstoffe für das Epoxidharz verwendet; in den Beispielen von DE-A 41 28 487 wird Polypropylenglykoldiglycidyläther eingesetzt.

Diese Dispersionen weisen einen deutlich erniedrigten Lösungsmittelgehalt auf bei verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften. Im Zuge der immer weiter anzustrebenden Minimierung an flüchtigen organischen Komponenten in wäßrigen Anstrichmitteln erweist sich aber selbst der verringerte Lösungsmittelgehalt als problematisch, zudem müssen zur Flexibilisierung des Basisharzes teure Rohstoffe eingesetzt werden, welche zusätzlich negative Auswirkungen auf das Eigenschaftsbild haben können.

Vor allem kalthärtende Systeme wie zum Beispiel für den Korrosions- und Bautenschutz oder solche, welche der forcierten Trocknung unterworfen werden, sind unter dem Gesichtspunkt der Lösungsmittelsonmission besonders kritisch zu betrachten, da hier nicht wie bei Einbrennsystemen eine thermische Nachverbrennung des Lösungsmittels erfolgen kann.

Eine wesentliche Verbesserung der bestehenden Systeme wäre also ein Bindemittel auf der Basis einer völlig lösungsmittelfreien Dispersion, welches für den Bereich kalthärtender Beschichtungen eingesetzt werden kann.

Die eingesetzten Lösungsmittel dienen in der Regel hauptsächlich als Koaleszenzmittel, die nach dem Verfilmen langsam aus dem Film verdampfen und damit gewerbehygienisch ungünstige Arbeitsbedingungen sowie unerwünschte Emission von organischen Bestandteilen in die Atmosphäre verursachen. Zusätzlich bleiben zwangsläufig Lösungsmittelreste in der Beschichtung, welche deren Eigenschaften nachteilig beeinflussen. Ohne solche Lösungsmittel erhält man jedoch schlechte Verfilmung und Verlauf, was zu trüben, schlecht haftenden Filmen führt.

Daß Reaktivverdünner einen positiven Effekt (Senkung der Viskosität) in konventionellen Epoxidharzformulierungen und wasserverdünnbaren Flüssigharzen haben können, ist dem Fachmann bekannt. Kaum beschrieben ist jedoch ihr Einsatz in Epoxid-Festharz-Dispersionen. In den Patentschriften US-A 4,315,044, US-A 4,399,242 und US-A 4,608,406 wird die Verwendung von C₈-C₈₀-Alkyl-Monoepoxiden in nichtionisch stabilisierten Epoxid-Festharz-Dispersionen für Härtung bei Raumtemperatur oder in der Hitze beschrieben. Diese Reaktivverdünner werden dort in die fertige Dispersion eingerührt und verbessern die Scherstabilität, die Gefrier-Tau-Stabilität, die Lagerstabilität und den Glanz der Beschichtungen, was aber z. T. nur durch den zusätzlichen Einsatz von Glykolen bzw. Glykoläthern befriedigend erreicht werden kann.

Nicht genannt wird hingegen die Funktion der Reaktivverdünner als Koaleszenzmittel, vor allem wird nicht erwähnt, daß die Zugabe zum Harz vor dem eigentlichen Dispergierprozeß besonders vorteilhaft ist.

Das nachträgliche Zumischen von Stoffen zu einer fertigen, nichtionisch stabilisierten Festharzdispersion gestaltet sich vor allem bei hohen Festkörpern der Dispersionen als sehr umständlich, da unterschiedlich viskose/polare Komponenten gut miteinander homogenisiert werden müssen, was in größeren Mischaggregationen nur unbefriedigend verläuft. Außerdem kann auf diese Weise nicht ein so hoher Grad der Durchmischung von Harz und Reaktivverdünner erreicht werden, da diese Komponenten in getrennten Micellen vorliegen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Reaktivverdünner-haltige Epoxid- bzw. Epoxid-Acrylat-Dispersionen herzustellen, welche keine weiteren Koaleszenzmittel mehr benötigen und gleichzeitig deutlich verbesserte Eigenschaften gegenüber herkömmlichen Dispersionen bzw. solchen mit nachträglich zugegebenen Reaktivverdünnern aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch den Einsatz von Reaktivverdünnern nach einem speziellen Verfahren, nämlich vor dem Dispergierprozeß, unterschiedliche, immer extrem lösungsmittelarme oder gar lösungsmittelfreie Epoxidharz- oder Epoxid-Polyacrylat-Dispersionen herstellbar sind, welche sich sehr gut zur Raumtemperaturhärtung bzw. forcierten Trocknung eignen und selbst ohne Zusatz weiterer Koaleszenzmittel hervorragende Verfilmung und sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind demgemäß wäßrige, lösungsmittelarme oder lösungsmittelfreie Beschichtungsmittel, die folgende Komponenten enthalten:

(I) Eine Basisharz-Dispersion, bestehend aus

(A) einem Epoxidharz, das ein Kondensationsprodukt ist aus Massenanteilen von

(A-1) 50 bis 95, vorzugsweise 55 bis 85% einer oder mehrerer Epoxidverbindung(en) mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und bevorzugt einem Epoxidgruppengehalt von 300 bis 12 000 mmol/kg ("Epoxidäquivalentgewicht" = molare Masse, dividiert durch Anzahl der Epoxidgruppen pro Molekül von 90 bis 3000 g/mol),

(A-2) 5 bis 50, vorzugsweise 15 bis 45% eines aromatischen Polyols und gegebenenfalls

(A-3) 0 bis 25, vorzugsweise 1 bis 10% modifizierender Verbindungen mit mindestens zwei epoxid-reaktiven Gruppen,

(B) einem Dispergiermittel aus

(B-1) einem Kondensationsprodukt aus

(B-11) einem aliphatischen Polyol mit einer gewichtsmittleren molaren Masse (M_w) von 200 bis 20 000 g/mol und

(B-12) einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und bevor-

- zugt einem Epoxidgruppengehalt von 500 bis 10 000 mmol/kg (Epoxidäquivalentgewicht von 100 bis 2000 g/mol),
 wobei bevorzugt das Verhältnis der Anzahl der Hydroxylgruppen zur Anzahl der Epoxidgruppen 1 : 0,5 bis 1 : 3,5 beträgt und der Epoxidgruppengehalt dieses Kondensationsproduktes zwischen 2,5 und 200 mmol/kg (Epoxidäquivalentgewicht zwischen 5000 und 400 000 g/mol) liegt, und
 (B-2) gegebenenfalls weiteren, vorzugsweise nichtionischen Tensiden,
 (C) einem Verdünnungsmittel, bestehend aus
 (C-1) niedermolekularen, flüssigen epoxyfunktionellen Verbindungen, sowie
 (C-2) gegebenenfalls zur radikalischen Polymerisation bzw. Copolymerisation befähigten äthylensich ungesättigten, ansonsten inerten oder gegebenenfalls funktionellen Monomere
 (D) und Wasser sowie gegebenenfalls organische Lösungsmittel
 (II) ein wäßriges Härtungsmittel für das modifizierte Epoxidharz (I), welches sich für die Härtung bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen (forcierte Trocknung) eignet, und gegebenenfalls
 (III) übliche Additive und Katalysatoren,

wobei die Komponenten (I) und (II) in solchen Massenanteilen eingesetzt werden, daß das Verhältnis der Anzahl der zur Umsetzung befähigten Epoxidgruppen in (I) zur Anzahl der Aminwasserstoffatome in (II) zwischen 1 : 0,75 und 1 : 2,0 liegt.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Epoxidharzdispersion (I), dadurch gekennzeichnet, daß zunächst das Epoxidharz (A) durch Kondensation der Komponenten (A-1), (A-2) und gegebenenfalls (A-3) bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Kondensationskatalysatoren hergestellt wird, anschließend bei tieferer Temperatur das Verdünnungsmittel (C-1) zugefügt wird, darauf das Dispergiermittel (B) einhomogenisiert wird und eine wäßrige Dispersion durch portionsweises Zudosieren von Wasser (D) erhalten wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Epoxid-Polyacrylat-Dispersion (I), dadurch gekennzeichnet, daß zunächst das Epoxidharz (A) durch Kondensation der Komponenten (A-1), (A-2) und gegebenenfalls (A-3) bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Kondensationskatalysatoren hergestellt wird, anschließend bei tieferer Temperatur zumindest eine Teilmenge des Verdünnungsmittels (C) zugefügt wird und gegebenenfalls eine teilweise Reaktion der Monomeren (C-2) mit dem Epoxidharz (A) vollzogen wird, darauf das Dispergiermittel (B) einhomogenisiert wird und eine wäßrige Dispersion durch portionsweises Zudosieren von Wasser (D) erhalten wird, worauf man mit Hilfe eines geeigneten Initiatorsystems und gegebenenfalls unter Zugabe des restlichen Verdünnungsmittels (C) bei geeigneten Temperaturen die Monomeren (C-2) vollständig in eine Polymerdispersion überführt. Die ggf. verwendeten Teilmengen des Verdünnungsmittels können verschiedener Zusammensetzung hinsichtlich Menge und Art der Bestandteile (C-1) und (C-2) sein.

Das erfindungsgemäße Bindemittel wird hergestellt durch Abmischen dieser Dispersion mit einem geeigneten Härtungsmittel (II), ggf. gefolgt von dem Fachmann bekannten Zuschlagstoffen gemäß (III).

Bei den 1,2-Epoxidverbindungen entsprechend (A-1) und (B-12) handelt es sich um Polyepoxide mit im Mittel mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül. Diese Epoxidverbindungen können dabei sowohl gesättigt als auch ungesättigt sowie aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch und/oder heterocyclisch sein und auch Hydroxylgruppen und Polyäthereinheiten aufweisen. Sie können weiterhin solche Substituenten und/oder funktionelle Gruppen enthalten, die unter den Mischungs- oder Reaktionsbedingungen keine störenden Nebenreaktionen verursachen, beispielsweise Alkyl- oder Arylsubstituenten, Äthergruppierungen und ähnliche.

Vorzugsweise handelt es sich dabei um Polyglycidyläther auf Basis von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Alkoholen, Phenolen, Hydrierungsprodukten dieser Phenole und/oder von Novolaken (Umsetzungsprodukte von ein- oder mehrwertigen Phenolen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd in Gegenwart saurer Katalysatoren). Die Epoxidgruppengehalte dieser Epoxidverbindungen liegen vorzugsweise zwischen 500 und 11 000, insbesondere zwischen 2800 und 10 000 mmol/kg (Epoxidäquivalentgewichte zwischen 90 und 2000, insbesondere zwischen 100 und 350 g/mol).

Als mehrwertige Phenole sind beispielsweise zu nennen: Resorcin, Hydrochinon, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), Dihydroxydiphenylmethan (Bisphenol F, ggf. Isomerengemische), Tetrabrombisphenol A, 4,4'-Dihydroxydiphenylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis-(4-hydroxy-phenyl)-1,1-äthan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropoxy)phenyl]-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-tert.butylphenyl)-propan, Bis-(2-hydroxynaphthyl)-methan, 1,5-Dihydroxynaphthalin, Tris-(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-äther, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon u. a. sowie die Halogenierungs- und Hydrierungsprodukte der vorstehend genannten Verbindungen. Bisphenol A ist hierbei besonders bevorzugt.

Als Beispiele für mehrwertige Alkohole seien Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Polyäthylenglykole ($n = 1$ bis 35), 1,2-Propylen glykol, Polypropylen glykole ($n = 1$ bis 15), 1,3-Propylen glykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Neopentanglykol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, aber auch Blockcopolymere von Äthylenoxid, Propylenoxid usw., sowie äthoxylierte und propoxylierte Bisphenole wie z. B. propoxyliertes Bisphenol A, genannt Polyäthylenglykole und Polypropylen glykole ($n = 8-10$) sind hierbei besonders bevorzugt.

Es können auch Polyglycidylester von Polycarbonsäuren verwendet werden, die man durch die Umsetzung von Epichlorhydrin oder ähnlichen Epoxyverbindungen mit einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäure, wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und dimerisierte Linolensäure, oder auch mit sauren

Polyestern erhält. Beispiele sind Adipinsäurediglycidylester, Phthalsäurediglycidylester und Hexahydrophthalsäurediglycidylester.

Eine ausführliche Aufzählung geeigneter Epoxidverbindungen findet sich in dem Handbuch "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" von A.M. Paquin, Springer Verlag, Berlin 1958, Kapitel IV und in Lee, Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill Book Co., 1967, Kapitel 2. Die genannten Epoxidverbindungen können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.

Als aromatische Polyole entsprechend (A-2) kommen vorzugsweise die aromatischen OH-gruppenhaltigen Verbindungen in Frage, die vorstehend bei den Komponenten (A-1) und (B-12) beschrieben wurden, also mehrwertige, vorzugsweise zweiwertige Phenole, deren Halogenierungsprodukte und/oder Novolake. Besonders bevorzugt ist auch hier Bisphenol A.

Bei den modifizierenden Verbindungen gemäß (A-3) handelt es sich um Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche zur Reaktion mit den Epoxidgruppen der Komponente (A-1) befähigt sind, und welche sich nicht unter den aromatischen Polyolen gemäß (A-2) einordnen lassen. Ihr Einsatz kann erfolgen, um durch gezielte Modifikation wünschenswerte Eigenschaften des Basisharzes (A) einzustellen. Hierbei kann es sich um Polyamine (z. B. Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin usw.), Polyoxyalkylenoxide mit endständigen Aminogruppen (z. B. die Jeffamine® der Firma TEXACO und Novamin®-Typen), aliphatische und aromatische Polycarbonsäuren mit 2 bis 60 Kohlenstoffatomen (z. B. Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Bernsteinsäure, dimere und trimere Fettsäuren usw. und deren Anhydride, soweit verfügbar) sowie aliphatische Polyole (z. B. Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Polyäthylenglykol, Polypropylenglykol, Trimethylolpropan und -äthan, Neopentylglykol, Glycerin usw.) handeln. Besonders bevorzugt sind dimere Fettsäuren mit einem Gehalt von 20 bis 50 Kohlenstoffatomen und Jeffamine®.

Bei den Polyolen der Komponente (B-1) handelt es sich vorzugsweise um Polyätherpolyole (Polyoxyalkylen-glykole) mit gewichtsmittleren molaren Massen (M_w ; Gelpermeationschromatographie; Polystyrolstandard) von bevorzugt zwischen 600 und 12 000, insbesondere 2000 bis 8000 g/mol und OH-Zahlen zweckmäßigerweise von 10 bis 600, bevorzugt 15 bis 120 mg/g. Diese Polyätherpolyole besitzen vorzugsweise nur endständige, primäre OH-Gruppen. Beispielsweise seien hier Blockcopolymere aus Äthylenoxid und Propylenoxid sowie Polyäthylen-, Polypropylen-, Polybutylenglykole genannt, wobei auch Gemische der jeweiligen Polyalkylenglykole eingesetzt werden können. Vorzugsweise werden Polyäthylenglykole verwendet.

Zusätzlich können zum erfindungsgemäßen Dispergiermittel (B-1) auch weitere Dispergiermittel (B-2) anionischer, kationischer und vorzugsweise nichtionischer Art verwendet werden. In Frage kommen Alkylbenzolsulfonate, primäre und sekundäre Alkansulfonate, α -Olefin-sulfonate, Alkylsulfate und Alkyläthersulfate als anionische sowie quaternäre Ammoniumverbindungen als kationische Tenside in Frage, wobei die ionischen Gruppen nicht mit den Epoxidgruppen wechselwirken dürfen. Bevorzugt ist aber die Verwendung nichtionischer Tenside wie äthoxylierte oder äth/propoxylierte Alkohole, Oxoalkohole, Alkylphenole (z. B. Arcopal® der Firma Hoechst), Rizinusöle, Ester, Glycerinstearate, Fettsäuren, Fettamine, Fettalkohole, aber auch z. B. Äthylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere (z. B. Pluronic® der Firma BASF). Auch die speziell zur Dispergierung von Epoxidharzen beschriebenen Emulgatoren können zum Einsatz kommen, wie z. B. aus US 4 423 201 und US 4 446 256 (Produkte aus Polyalkylenglykolen, Diisocyanaten und Bisphenolen), EP 0 497 404 (Produkte aus Alkoxy-polyalkylenglykolen, Anhydriden und Alkylenoxiden, Epoxyalkoholen oder Diglycidyläthern), WO 91/10695 (Produkte aus Polyglycidyläthern, bifunktionelle Verbindungen und Alkoxy-polyalkylenglykolen), EP 0 109 173 (Produkte aus Polyoxyalkylenpolyaminen und Epoxidharzen) und DE 41 36 943 (Produkte aus Polyalkylenglykolen mit Diisocyanaten und Polyepoxiden).

Als Komponente (C-1), niedermolekulare flüssige epoxyfunktionelle Verbindungen sind zu nennen niedermolekulare Äther von Glycidylalkohol mit ein- und mehrwertigen Phenolen, alkylsubstituierten Phenolen und ein- und mehrwertigen aliphatischen verzweigten und unverzweigten Alkoholen und Estern von verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Carbonsäuren mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, welche u. a. unter dem Begriff Reaktivverdünner bekannt sind, z. B. para-tert.-Butylphenylglycidyläther, n-Butylglycidyläther, Phenylglycidyläther, ortho-Kresylglycidyläther, Butandiol-diglycidyläther, Hexandiol-diglycidyläther, Neopentylglykoldiglycidyläther, Dimethylolcyclohexandiglycidyläther, 2-Äthylhexylglycidyläther, höhere Alkylglycidyläther usw. (z. B. die Reaktivverdünner der Serie Grilonit® RV der Firma Ems, Epodil® der Firma Anchor oder Eurepox®, RV der Firma Schering), Versätsäureglycidylester (Cardura® E 10 der Firma Shell), flüssige Polyoxyalkylenglykol-Diglycidyläther (z. B. Beckopox® EP 075 der Firma Hoechst), aber auch flüssige Epoxidharze wie z. B. Bisphenol A- und F-diglycidyläther. Die Komponente (C-1) wird im folgenden aus Gründen der Einfachheit Reaktivverdünner genannt. Bevorzugte Reaktivverdünner sind Hexandiol-diglycidyläther und para-tert.-Butylphenylglycidyläther.

Als Monomere gemäß (C-2) kommen sämtliche äthylenischen ungesättigten Verbindungen in Frage, welche zur radikalischen Polymerisation in wäßriger Emulsion befähigt sind und nicht unerwünscht bei Raumtemperatur mit der vorliegenden Epoxidharzdispersion wechselwirken. Dazu zählen Acryl-, Methacryl- und höhere Alkacrylsäuren, sowie deren Alkylester (C_1 - bis C_{18} -Alkyl-(meth)acrylate, z. B. Methylacrylat und -methacrylat, Äthylacrylat und -methacrylat, n- und iso-Propylacrylat und -methacrylat, n-, so- und tert-Butylacrylat, n- und tert-Butylmethacrylat, 2-Äthylhexylacrylat und -methacrylat, 4-tert-Butylcyclohexylacrylat, Isobornylacrylat und -methacrylat usw.) und Derivate (z. B. Acrylnitril), aber auch Vinyl-derivate (z. B. Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluole, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, N-Vinylpyrrolidon usw.) und α,β -ungesättigte Carbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure usw. sowie deren Derivate, aber auch Alkene wie Isopren und Butadien. Die Monomeren können auch funktionelle Gruppen enthalten, welche bei der später anzustrebenden Härtungsreaktion partizipieren, so eignen sich hier z. B. speziell glycidylfunktionelle Monomere (z. B. Glycidyl-methacrylat, Glycidylacrylat). Schließlich können auch mehrfunktionelle Monomere, sei es bezüglich der Polymerisation oder der Härtung, zugegen sein, so z. B. 1,6-Hexandiol-diäcrylat, Divinylbenzol usw.

Der Dispersion können gegebenenfalls auch Lösungsmittel (D) zugesetzt werden, wobei Massenanteil bis zu

10% bevorzugt sind. Als organische Lösungsmittel kommen hier insbesondere in Frage Glykole, Mono- und Diäther- und -ester von Glykolen mit Alkoholen und Säuren, aliphatische Alkohole mit gegebenenfalls verzweigten Alkylresten von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatische und araliphatische Alkohole sowie Ester und Ketone, w. bei diese Lösungsmittel einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden können. Als Beispiele seien genannt: Äthylenglykol, Äthylenglykolmonomethyläther, Äthylenglykoldimethyläther, Butylglykol, Methoxypropanol, Äthoxypropanol, Äthanol, 1- und 2-Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Essigsäureäthylester, Aceton so wie Methylisobutylketon, aber auch Aromaten wie Toluol oder Xylol können verwendet werden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Butylglykol, Methoxypropanol, Methoxybutanol, Isopropoxypropanol, Äthoxypropanol, 2-Propanol und/oder Benzylalkohol.

Nach dem erfolgten Dispergiervorgang wird in der Epoxidharzdispersion die Emulsionspolymerisation eingeleitet, bei einer Temperatur, die eine zügige, vollständige Reaktion gewährleistet und gleichzeitig die Dispersion nicht gefährdet. Als Initiatoren kommen hierfür solche thermischer Natur oder Redoxsysteme, die sämtlich dem Fachmann gut bekannt sind, in Frage. Thermische Initiatoren sind Peroxide, Hydroperoxide, Perester, Diazoverbindungen, z. B. Dibenzoylperoxid, Acetylperoxid, Benzoylhydroperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Di-tert-Butylperoxid, Lauroylperoxid, Butyrylperoxid, Diisopropylbenzoylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Paramethanhydroperoxid, Diacetylperoxid, Di- α -Cumylperoxid, Dipropylperoxid, Diisopropylperoxid, Isopropyl-tert-Butylperoxid, Butyl-tert-butylperoxid, Dilauroylperoxid, Difuroylperoxid, Ditriphenylmethylperoxid, Bis(p-Methoxybenzoyl)peroxid, p-Monomethoxybenzoylperoxid, Rubrenperoxid, Ascaridolperoxid, tert-Butylperoxybenzoat, Diäthylperoxyterephthalat, Propylhydroperoxid, Isopropylhydroperoxid, n-Butylhydroperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Cyclohexylhydroperoxid, trans-Decalinhydroperoxid, α -Methylbenzylhydroperoxid, α -Methyl- α -Äthylbenzylhydroperoxid, Tetralinhydroperoxid, Triphenylmethylhydroperoxid, Diphenylmethylhydroperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-bis(2-Äthylhexanoylperoxy)-hexan, 1,1-Bis(tert-Butylperoxy)-cyclohexan und tert-Butylperbenzoat. Redox-Systeme können gewählt werden aus Oxydantien wie z. B. Wasserstoffperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Persulfate, in Kombination mit Reduktionsmitteln wie α -Hydroxyketone, Ascorbinsäure, Hydrazin und Sulfite, Bisulfite, Metasulfite oder Hydrosulfite. Bevorzugt sollten Initiatoren eingesetzt werden, welche keine oder wenig ionische Verbindungen generieren, um die Wasserempfindlichkeit der später eingebrannten Filme nicht unnötig zu erhöhen. Ein besonders bevorzugtes System ist tert-Butylhydroperoxid/Ascorbinsäure.

Als Härter (II) für die Epoxidharze (I) der Erfindung können die hierfür bekannten Härtungsmittel bzw. härtenden Verbindungen (Epoxidhärter) eingesetzt werden, wie basische Härtungsmittel (Aminhärter), beispielsweise Polyamine, Mannich-Basen, Addukte von Aminen an Polymere wie Polyepoxide und Polyamidoamine.

Die Härtung der erfindungsgemäßen Epoxidharzdispersionen (I) ist ferner durch sogenannte latente Härtungsmittel, d. h. Verbindungen, die erst bei höherer Temperatur, beispielsweise bei 60 bis 250°C, ihre vernetzende Wirkung gegenüber Epoxidverbindungen entfalten, möglich. Beispiele für solche Härter sind Harnstoff, Dicyandiamid, Imidazol und Imidazolin sowie (z. B. mit Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen) substituierte Imidazole und Imidazoline, Benzo- und Acetoguanamin, Guanidin, Hydrazid und Derivate der genannten Verbindungen. Aber auch z. B. Melaminharze oder saure Härtungsmittel sind denkbar. Bevorzugt wird von diesen latenten Härtungsmitteln Dicyandiamid eingesetzt.

Beispiele für basische Härtungsmittel, vorzugsweise für die bevorzugte Härtung bei Raumtemperatur und/oder niedrigeren Temperaturen (Aminkalthärter), die allgemein im Verhältnis der Anzahl der Epoxidgruppen zur Anzahl der Amin-Wasserstoffatome von 1 zu (0,75 bis 2,0) eingesetzt werden, sind Polyalkylenamine, wie Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylpentamin, Pentaäthylhexamin u. a., ferner 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, Bis-(3-aminopropyl)-amin, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, N,N-Bis-(3-aminopropyl)-äthylendiamin, Neopentandiamin, 2-Methyl-1,5-pentandiamin, 1,3-Diaminopentan, Hexamethyldiamin u. a., sowie cycloaliphatische Amine wie 1,2- bzw. 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diamino-3,6-diäthylcyclohexan, 1,2-Diamino-4-äthylcyclohexan, 1-Cyclohexyl-3,4-diaminocyclohexan, Isophorondiamin und Umsetzungsprodukte davon, 4,4'-Diaminodicyclohexyl-methan und -propan, 2,2-Bis(4-aminocyclohexyl)-methan und -propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 3-Amino-1-cyclohexyl-aminopropan, 1,3- und 1,4-Bis(aminomethyl)-cyclohexan.

Als araliphatische Amine werden insbesondere solche eingesetzt, bei denen aliphatische Aminogruppen vorhanden sind, z. B. meta- und para-Xylyldiamin, und/oder deren Hydrierungsprodukte.

Die genannten Amine können allein oder als Gemische verwendet werden.

Geeignete Mannich-Basen werden durch Kondensation von Polyaminen, vorzugsweise Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Isophorondiamin, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 1,3- und 1,4-Bis(aminomethyl)-cyclohexan, insbesondere meta- und para-Xylyldiamin mit Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd und ein- oder mehrwertigen Phenolen mit mindestens einer gegenüber Aldehyden reaktiven Kernposition, beispielsweise den verschiedenen Kresolen und Xylenolen, para-tert-Butylphenol, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 4,4'-Dihydroxy-diphenyl-2,2-propan, vorzugsweise aber Phenol hergestellt.

Als Amin-Epoxid-Addukte kommen beispielsweise Umsetzungsprodukte von Polyaminen, wie z. B. Äthylendiamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin, 2,2,4-, 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, meta-Xylyldiamin und/oder Bis(aminomethyl)-cyclohexan mit endständigen Mono- oder Polyepoxiden, wie z. B. Propylenoxid, Hexenoxid, Cyclohexenoxid, oder mit Glycidyläthern wie Phenylglycidyläther, tert-Butylglycidyläther, Äthylhexylglycidyläther, Butylglycidyläther oder mit Glycidylestern, wie dem von der Firma Shell vertriebenen Glycidylester der Versäure, Cardura® E 10, oder den unter (A-1) genannten Polyglycidyläthern und -estern in Betracht.

Polyamidoamine, die zur Härtung der erfindungsgemäßen Epoxidharzdispersionen verwendet werden können, werden beispielsweise durch Umsetzung von Polyaminen mit Mono- oder Polycarbonsäuren, z. B. dimeri-

sierten Fettsäuren, erhalten.

Bevorzugt werden als Aminhärter neben den oben genannten Polyaminen wasserlösliche Polyoxyalkylendi- und -polyamine mit molaren Massen von 100 bis 2000 g/mol, z. B. die von der Firma Texaco unter dem Warenzeichen Jeffamine vertriebenen Produkte, sowie die leicht in Wasser dispergierbaren Härtungsmittel, wie sie in der DE-A 23 32 177 und der EP-A 0 000 605 beschrieben sind, also z. B. modifizierte Amin-Addukte, eingesetzt.

Zur Erzielung einer schnelleren und/oder vollständigeren Durchhärtung können die aus den erfindungsgemäßen Epoxidharzdispersionen mit den genannten Aminhärtern erhältlichen Beschichtungen auch 15 bis 120 Minuten auf 50 bis 120°C erhitzt werden (sog. forcierte Trocknung).

Als übliche Zusatzstoffe im Sinne von (III), die eventuell in den erfindungsgemäßen Dispersionen bzw. Bindemitteln vorhanden sein können, seien hier beispielsweise die üblichen Lackadditive wie Pigmente, Pigmentpasten, Antioxidantien, Verlaufs- bzw. Verdickungsmittel, Entschäumer/Entlüfter und/oder Netzmittel, Reaktivverdünner, Füllstoffe, Katalysatoren, Konservierungsmittel, Schutzkolloide und dergleichen genannt. Diese Additive, wie auch die Härter, können der Dispersion gegebenenfalls erst unmittelbar vor der Verarbeitung zugegeben werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen wird zunächst das Epoxidharz (A) durch Kondensation der Komponenten (A-1) und (A-2), gegebenenfalls mit (A-3), bei erhöhten Temperaturen, im allgemeinen bei 100 bis 220°C, vorzugsweise bei 150 bis 180°C, in Gegenwart eines die Kondensation beschleunigenden Katalysators hergestellt.

Geeignete Kondensationskatalysatoren sind beispielsweise Phosphine, wie Triphenylphosphin, Phosphoniumsalze, wie z. B. Benzyltrimethylphosphoniumchlorid, tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylbenzylamin, quartäre Ammoniumsalze, wie z. B. Tetramethylammoniumchlorid, Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Lithiumhydroxid, Alkalicarbonat, wie Natriumcarbonat und Lithiumcarbonat, Alkalisalze organischer Säuren, wie z. B. Natriumformiat, Lithiumbenzoat und Lithiumstearat und Lewis-Säuren, wie z. B. Bortrifluorid und seine Komplexe, Titantetrachlorid, Zinnchlorid und Triäthylxoniumtetrafluorborat.

Werden zwei oder mehrere Epoxidverbindungen (A-1) eingesetzt, so wird die Kondensationsreaktion vorzugsweise in zwei Stufen durchgeführt, wobei in einer ersten Reaktion eine oder mehrere Komponenten (A-1) mit den Komponenten gemäß (A-2) und gegebenenfalls (A-3) in einem solchen Mengenverhältnis umgesetzt werden, daß dieses erste Kondensationsprodukt einen Epoxidgruppengehalt unter 200 mmol/kg, vorzugsweise unter 50 mmol/kg besitzt (Epoxid-Äquivalentgewicht größer als 5000 g/mol, vorzugsweise größer als 20 000 g/mol) und noch freie phenolische Gruppen aufweist, und in einer weiteren Kondensationsreaktion dieses erste Kondensationsprodukt mit weiteren Epoxidverbindungen gemäß (A-1) umgesetzt wird, so daß schließlich das gewünschte Epoxidharz (A) erhalten wird.

Das Dispergiermittel (B-1) wird durch Kondensation der genannten Polyätherpolyole mit den Polyglycidyläthern gemäß (A-1) in Gegenwart geeigneter Katalysatoren bei 50 bis 200°C, vorzugsweise bei 90 bis 170°C, hergestellt, wobei das Verhältnis der Anzahl der Hydroxyl-Gruppen zur Anzahl der Epoxidgruppen 1 : 0,5 bis 1 : 8, vorzugsweise 1 : 0,85 bis 1 : 4 und der Epoxidgruppengehalt des Kondensationsproduktes 2,5 bis 8500 mmol/kg (Epoxidäquivalentgewicht 120 g/mol bis 400 000 g/mol) beträgt.

Als Katalysatoren für die Darstellung des Dispergiermittels (B-1) eignen sich starke anorganische und organische Basen, wie zum Beispiel Alkali- und Erdalkalihydroxide und -oxide (z. B. Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid usw.), Alkalialkoholate (z. B. Natriummethylat, Lithiummethylat, Natriumethylat, Kaliumdodecylat usw.) sowie die Alkalisalze von Carbonsäuren (z. B. Natrium- und Lithiumstearat bzw. -lactat) und Hydride (z. B. Alkali- und Erdalkalihydride und -borhydride wie Natriumhydrid, Calciumhydrid und Natriumborhydrid usw.). Ebenfalls geeignet sind starke anorganische und organische Protonsäuren (z. B. Phosphorsäure, Schwefelsäure, Tetrafluorborsäure und Benzolsulfonsäure usw.) als auch Lewis-Säuren (z. B. Zinn(IV)chlorid, Titan(IV)chlorid, Titan(IV)isopropylat, Triäthylxoniumtetrafluorborat sowie Bortrifluorid und seine Komplexe, zum Beispiel mit Phosphorsäure, Essigsäure (1 : 1 und 1 : 2), Methanol, Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Phenol, Äthylenglykolmonoäthyläther, Polyäthylenglykol (MG 200), Dimethylsulfoxid, Din-Butyläther, Di-n-Hexyläther, Bernsteinsäure und aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische Amine sowie Stickstoff-Heterocyclen usw.). Aber auch gewisse anorganische Salze eignen sich gut als Katalysatoren, wie z. B. Alkali- und Erdalkalifluoride, -phosphate und -stannate.

Bevorzugt werden als Katalysatoren die Komplexe von BF₃ mit Diäthyläther und Essigsäure sowie wäßrige Tetrafluorborsäure eingesetzt. Der Massenanteil an Katalysator beträgt im allgemeinen 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 1% im Reaktionsgemisch. Zur besseren Dosierung kann der Katalysator in einem Lösungsmittel wie Diäthyläther, einem Glykol- oder cyclischen Äther, Ketonen und dergleichen verdünnt werden.

Zur Herstellung des Dispergiermittels erwärmt man die umzusetzenden Gemische aus Hydroxylgruppen und Epoxidgruppen enthaltenden Verbindungen bis zu der Temperatur, bei der die Kondensation mit ausreichender Geschwindigkeit d. h. in 30 min bis 5 Stunden, abläuft. Die Umsetzung verfolgt man zweckmäßig über die Abnahme des Epoxidgruppengehalts. Die Reaktion kann durch Kühlung unter die Reaktionstemperatur abgebrochen werden.

Das so gewonnene Kondensationsprodukt kann als solches (100%ig) als Dispergiermittel (B-1) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen verwendet werden. Vorzugsweise wird jedoch aus Gründen der besseren Handhabbarkeit eine Mischung mit einem Massenanteil von 20 bis 99, vorzugsweise 40 bis 60% des Kondensationsproduktes bevorzugt mit Wasser oder gegebenenfalls mit einem vorzugsweise wäßrigen Medium, bestehend aus Massenanteilen von bis zu 100, vorzugsweise bis zu 75%, eines organischen Lösungsmittels hergestellt und diese Mischung als Dispergiermittel (B-1) verwendet. Als organische Lösungsmittel kommen insbesondere Glykole, Mono- und Diäther- und -ester von Glykolen mit Alkoholen und Säuren, aliphatische Alkohole mit gegebenenfalls verzweigten Alkylresten von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatische und

araliphatische Alkohole sowie Ester und Ketone in Betracht, wobei diese Lösungsmittel einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden können. Als Beispiele seien genannt: Äthylenglykol, Äthylenglykolmonomethyläther, Äthylenglykoldimethyläther, Butylglykol, Methoxypropanol, Äthoxypropanol, Äthanol, 1- und 2-Propanol, Butanol, Cyclohexan, Benzylalkohol, Essigsäureäthylester, Aceton sowie Methylisobutylketon. Bevorzugt werden Butylglykol, Methoxypropanol, Äthoxypropanol, 2-Propanol, Hydroxyäthyl- oder propylmethacrylat und/oder Benzylalkohol eingesetzt, oder die unter (C-1) aufgeführten Monomere.

Das Verdünnungsmittel (C) wird als gesamte Menge auf einmal vor dem Dispergieren zugesetzt, es dient so als Viskositätssenkter und erleichtert die Dispergierung, oder es kann bei einer größeren Menge zum Teil während des Dispergiervorgangs zugegeben sein, und der Rest wird nach erfolgter Dispergierung, z. B. kontinuierlich während der Emulsionspolymerisation zugegeben. Dabei müssen die beiden Teilmengen bezüglich Art und Zusammensetzung der Komponenten (C-1) und ggf. (C-2) nicht identisch sein. Auf diese Weise lassen sich bei Epoxid-Polyacrylat-Dispersionen gezielt core-shell-Partikel erzeugen. Die Anwesenheit des Verdünnungsmittels während der Dispergierung hat den Sinn, daß das Viskositätsmaximum bei der Phaseninversion W/O → O/W nicht durch inerte, in der fertigen Dispersion verbleibende Lösungsmittel abgesenkt werden muß, wie es in DE 41 28 487 beschrieben wurde. Somit gelingt die Formulierung völlig lösungsmittelfreier Dispersionen — eine weitere erhebliche Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik. Ein zu hoher Gehalt während des Dispergiervorganges würde aber die Viskosität zu weit senken, die einzutragende Scherkraft für die Zerteilungsvorgänge könnte nicht mehr aufgebaut werden. Darum ist gegebenenfalls die Aufteilung der Gesamtmenge in zwei zweckmäßige Teilmengen nötig.

Der Einsatz von Reaktivverdünner (C-1) erfolgt, um die anwendungstechnischen Eigenschaften der Dispersion zu steuern, z. B. Senkung der Mindestfilmbildungstemperatur, Verlängerung der Verarbeitungszeit, Verbesserung von Glanz, Scherstabilität und Stabilität gegenüber Gefrier-Tau-Zyklen, gezielte Beeinflussung von Härte und Elastizität usw. Der Vorteil gegenüber der Verwendung organischer Lösungsmittel liegt darin, daß diese Reaktivverdünner bei der Härtungsreaktion in den Film eingebaut werden und somit nicht zur unerwünschten Emission organischer Komponenten führen, der Anspruch der Lösungsmittelfreiheit also gewahrt bleibt. Die Zugabe des Reaktivverdünners vor dem Dispergierprozeß hat den wesentlichen Vorteil, daß dieser mit weniger Aufwand deutlich besser emulgiert wird als im Falle einer nachträglichen Zugabe zur fertigen Dispersion, was zu einer verbesserten Qualität der Beschichtung führt. In diesem Falle liegen Reaktivverdünner und Basisharz in gemeinsamen Micellen vor, was durch nachträgliches Einhomogenisieren der Reaktivverdünner nicht zu erreichen ist. Der Gehalt an Reaktivverdünner ist zum Festkörper des Bindemittels bzw. des Lackes hinzuzurechnen.

Dem Epoxidharz (A) werden zur Herstellung der Epoxid-Polyacrylat-Dispersion bei Temperaturen von 60 bis 200°C, vorzugsweise von 70 bis 120°C, die Monomeren (C-2) — evtl. stabilisiert mit geeigneten, dem Fachmann bekannten Inhibitoren — und Reaktivverdünner (C-1) bzw. eine zweckmäßige Teilmenge, dann die Dispergiermittel (B-1) und ggf. (B-2), ggf. gefolgt von organischen Lösungsmittel (D) zugegeben und 15 bis 180, vorzugsweise 30 bis 90 Minuten, verrührt. Wahlweise läßt sich nach der Zugabe der Monomeren eine Reaktion zwischen Epoxidharz und den Monomeren durchführen, wie z. B. Addition von Carboxyl- oder Amin-Monomeren an die Epoxidgruppen oder Pfropfung an aliphatische Kohlenstoffatome der Epoxidkomponenten (A) und (C-2), bevor das Dispergiermittel zugegeben wird.

Danach wird bei Temperaturen von 30 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 90°C, die entsprechende Menge an Wasser (D), vorzugsweise in mehreren Teilmengen, unter kräftigem Rühren zudosiert, wodurch die wäßrige Dispersion entsteht. Hierbei können gegebenenfalls geeignete Entschäumer-/Entlüfter-Additive zugesetzt werden. Die Dispergierung erfolgt zweckmäßigerweise unter Zuhilfenahme geeigneter Dispergierapparate, beispielsweise eines schnellaufenden Flügelrührers, eines Mehrimpulswechselrührers, einer Kolloidmühle, eines Homogenisators, eines Dissolvers oder eines sonstigen Schnellmischers mit einer hohen Scherkraft. Dieser Vorgang wird sehr detailliert in DE-A 41 28 487 beschrieben.

In der so erhaltenen, monomerenhaltigen und reaktivverdünnerhaltigen Epoxidharz-Dispersion wird nun bei geeigneter Temperatur die Emulsionspolymerisation eingeleitet. Die Temperatur muß ausreichend hoch sein, damit eine zügige Polymerisationsrate erreicht wird, andererseits darf durch eine zu hohe Temperatur die Stabilität der Dispersion nicht gefährdet werden. Bei Redox-Initiatoren wird bevorzugt das Oxidationsmittel zusammen mit dem Verdünnungswasser einhomogenisiert, und das Reduktionsmittel kontinuierlich zudosiert — aber alle denkbaren Varianten sind erfindungsgemäß. Bei höherer Monomerenmenge, als für die Dispergierung benötigt, wird dabei auch die Restmenge der Monomeren (C-2) zudosiert, wobei hier gezielt die Darstellung von core-shell-Acrylatpartikeln möglich ist, um die Eigenschaften der Dispersion in gewünschter Weise zu steuern. Der bevorzugte Temperaturbereich für die Emulsionspolymerisation beträgt 60 bis 90°C, die Reaktionskontrolle erfolgt über Festkörperbestimmung oder Gaschromatographie. Eine unerwünschte Viskositätszunahme kann durch Nachdosieren von Wasser ausgeglichen werden.

Das Massenverhältnis von Epoxidharz (A) zu Additionspolymeren (C-2) liegt von 99,5 : 0,5 bis 20 : 80, bevorzugterweise zwischen 5 : 95 und 50 : 50. Dabei enthält das Polymere (C-1) gegebenenfalls glycidylgruppenhaltige Monomere, bevorzugt Massenanteile von 2,5 bis 25%. Der Massenanteil an Reaktivverdünner (C-1) kann bis zu 25% bezogen auf die Masse der Polymere (A) und (C-2) betragen. Der Massenanteil an Dispergiermittel (B) bezieht sich auf sämtliche nicht wasserlöslichen Bestandteile der Dispersion, d. h. auf das Epoxidharz (A), das Polymer (C-2) und Reaktivverdünner (C-1) und liegt zwischen 1 und 25%, bevorzugt zwischen 2 und 15%. Die Zusammensetzung des Dispergiermittels liegt für (B-1):(B-2) zwischen 0 : 100 und 100 : 0, bevorzugt über 75 : 25. Der Festkörper-Massenanteil der erfindungsgemäßen Dispersion liegt zwischen 30 und 90%, bevorzugt aber von 55 bis 75%, wobei die Dispersion einen Massenanteil bis zu 10% Lösungsmittel enthalten kann, bevorzugt aber lösungsmittelfrei ist.

Das Epoxidharz entsprechend (A) der erfindungsgemäßen Dispersionen besitzt vorzugsweise einen Epoxid-

gruppengehalt von 250 bis 3000 mmol/kg, insbesondere 300 bis 2500 mmol/kg (Epoxidäquivalentgewicht von 350 bis 4000, insbesondere von 400 bis 3000). Die mittlere Teilchengröße des dispergierten Harzes ist in der Regel nicht höher als 1,0 µm und beträgt vorzugsweise 0,2 bis 0,8 µm. Die Teilchengröße des Polyacrylats (C-2) liegt unter 0,5 µm, bevorzugt unter 0,25 µm. Auch im Falle einer Pfropfung liegen die Teilchengrößen der

erfindungsgemäßen Dispersionen unter 1 µm.
Die Viskosität dieser Dispersionen beträgt im allgemeinen zwischen 200 und 30000 mPa·s, vorzugsweise zwischen 750 und 7000 mPa·s.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen zeichnen sich zum einen durch ihre gute Lagerstabilität aus, die auf die für Sekundärdispersionen geringe mittlere Teilchengröße zurückzuführen ist, ferner insbesondere durch ihren sehr geringen oder fehlenden Gehalt an organischen Lösungsmitteln und vor allem durch den wesentlich höheren Festkörper. Verglichen mit bereits bekannten Epoxidharzdispersionen bzw. Epoxid-Acrylat-Dispersionen besitzen die mit den erfindungsgemäßen Dispersionen erhältlichen Beschichtungen außerdem eine Reihe technischer Vorteile, z. B. geringe Wasserempfindlichkeit, gute Elastizität bei gleichzeitig sehr hoher Härte, gute bis sehr gute Haftung auf den unterschiedlichsten Substraten, hervorragende Korrosionsschutzwirkung bei

Beschichtung metallischer Materialien, Verlängerung der Topfzeit u. a.
Die Härter und weiteren härtbaren Harze gemäß (II) werden vorzugsweise erst unmittelbar vor der Anwendung der Dispersion zugegeben.

Aufgrund ihrer bereits angesprochenen hervorragenden technischen Eigenschaften, beispielsweise hinsichtlich Haftung, sehr hohe Härte, Korrosionsschutzwirkung, Wasser- und Chemikalienbeständigkeit u. a., eignen sich die erfindungsgemäßen Dispersionen in Kombination mit geeigneten Härtungsmitteln und Zusatzstoffen zur Herstellung von Überzügen, Zwischenbeschichtungen, Anstrichmaterialien, Formmassen und härtbaren Massen für die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete. Beispielsweise können sie zur Herstellung von Schutz- und/oder Dekorbeschichtungen auf den unterschiedlichsten, insbesondere rauen und porösen Substraten, wie z. B. Holz, mineralischen Untergründen (z. B. Beton und Stein), Glas, Kunststoffen (z. B. Polyäthylen, Polypropylen usw.), Kompositwerkstoffen, Keramik und vorbehandelten oder nicht vorbehandelten Metallen verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind auch hervorragend für die Einschichtlackierung geeignet. Die haftende Überzugsschicht kann als solche unverändert bleiben, sie kann aber auch als Zwischenschicht, also als Unterlage für weitere Beschichtungen, dienen, die wiederum aus demselben oder einem anderen üblichen Beschichtungsmaterial bestehen können.

Aus Epoxid-Polyacrylat-Dispersionen können bei geeigneter Wahl der Reaktivverdünner (C-1) und der Monomeren (C-2) matte Klarlacke hergestellt werden, deren sonstiges Eigenschaftsbild unverändert gut ist (gute Haftung auf den verschiedensten Untergründen, sehr hohe Härte, gute Beständigkeiten usw.).

Wegen ihrer guten Verdünnbarkeit und ihrer günstigen Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Dispersionen auch zur zusätzlichen Verwendung in der Elektrotacklackierung.

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen zur Herstellung wasser- verdünnbarer Klebstoffe. Auch als Bindemittel für textile, organische und/oder anorganische Materialien sind diese einsetzbar. Ferner können sie auch als Zusatz zu Kunststoffzementen dienen.

Im Falle des Einsatzes als Beschichtungsmittel bzw. als überwiegend wäßriger Lack erfolgt die Applikation auf das Substrat nach herkömmlichen Methoden, wie beispielsweise Streichen, Spritzen, Tauchen oder Aufwalzen. Die Beschichtungen werden, sofern keine Härtungsmittel für die Kalthärtung mitverwendet werden, durch Erhitzen auf 80 bis 250°C für eine zum Aushärten ausreichende Zeit, im allgemeinen 5 bis 60 Minuten, gehärtet.

Ggf. benötigte Additive gemäß (III) sowie — falls für den beabsichtigten Einsatz gewünscht — weitere Härtungsmittel werden in solchen Mengen zugesetzt, wie sie für den entsprechenden Zweck benötigt und dem Fachmann bekannt sind. In diesem Fall bleibt dem Anwender überlassen, welchen Festkörper und Lösungsmittelgehalt er wählt.

Die folgenden Beispiele beschreiben die Herstellung des Epoxidharzes (A), des Dispergiermittels (B-1), der Dispersion (A) + (B) + (C) bzw. des Bindemittels (A) + (B) + (C) + (II) sowie dessen Anwendung, wobei sie sich auf die besonders bevorzugten, absolut lösungsmittelfreien Systeme beschränken.

BEISPIELE

I. Epoxidharze (A)

L1 Ein handelsübliches Epoxidharz auf der Basis von Bisphenol A und Epichlorhydrin mit einem Epoxidgruppengehalt von ca. 2100 bis 2300 mmol/kg (Epoxidäquivalentgewicht von 450 bis 470 g/mol) (z. B. Beckopox® EP 301 oder Epikote® 1001).

L2 Ein flexibilisiertes Epoxidharz, hergestellt durch Umsetzung von 150 g Diglycidyläther von Polypropylen glykol mit einem Epoxidgruppengehalt von 2750 bis 3150 mmol/kg (EV-Wert von 320 bis 360 g/mol) und 234 g Bisphenol A bei 160°C mit ca. 0,2 g Triphenylphosphin bis zum vollständigen Verschwinden der Epoxidgruppen, und weiterer Umsetzung dieses phenolischen Zwischenproduktes mit 750 g Bisphenol-A-Diglycidyläther (Epoxidgruppengehalt 5400 mmol/kg; EV = 185 g/mol) unter denselben Bedingungen bis zu einem Epoxidgruppengehalt von 2100 bis 2300 mmol/kg (EV-Wert von ca. 460 bis 470 g/mol).

L3 Ein selbstdispergierendes Epoxidharz vom Typ Beckopox® EP 301, erhalten durch Umsetzung von Bisphenol A, dessen Diglycidyläther (Epoxidgruppengehalt 5405 mmol/kg; EV-Wert 185 g/mol) und einem lösungsmittelfreien Dispergiermittel (β-1) bei Temperaturen um 160°C, analog wie in DE-A 36 43 751 beschrieben.

II. Dispergiermittel (B-1)

309 g technisches Polyäthylenglykol mit einer gewichtsmittleren molaren Masse (M_w) von 4000 g/mol und 34,1 g eines Polyglycidyläthers auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidgruppengehalt von 5460 mmol/kg (Epoxidäquivalentgewicht von 183 g/mol) wurden zusammen auf 100°C erhitzt und unter Rühren mit 0,35 ml 50%iger wäßriger Tetrafluorborssäure versetzt. Das Verhältnis der Anzahl der Hydroxyl-Gruppen zur Anzahl der Epoxidgruppen betrug 1 : 1,20. Die Mischung wurde weiter auf 130°C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten, bis der Epoxidgruppengehalt des Kondensationsproduktes ca. 2,9 mmol/kg (Epoxidäquivalentgewicht ca. 350000 g/mol) betrug. Nach Erkalten wies der Emulgator eine spröde, wachsartige feste Konsistenz auf und kann direkt für die Herstellung des Epoxidharzes L3 verwendet werden.

250 g dieses Kondensationsproduktes wurden unter Rühren und leichtem Erwärmen auf ca. 80°C in 250 g Wasser gelöst. Die erhaltene hellgelbe, klare Emulgatorlösung wies eine Viskosität (gemessen nach Brookfield, 25°C) von 3500 mPa·s und einen Festkörper-Massenanteil von 50% auf.

III. Dispersionen (A) + (B) + (C)

Abkürzungen für Reaktivverdünner, Monomere und Lösungsmittel

| | | | |
|-------|-------------------------------|-------|--|
| HDDGE | Hexandiol-1,6-diglycidyläther | TBPGE | tert. Butylphenylglycidyläther |
| CGE | Kresylglycidyläther | AGE | C ₁₃ -C ₁₅ -Alkylglycidyläther |
| EHGE | 2-Äthylhexylglycidyläther | | |
| MMA | Methylmethacrylat | MAS | Methacrylsäure |
| GlyMA | Glycidylmethacrylat | BuA | n-Butylacrylat |
| BDG | Butyldiglykol | TX | Texanol |
| BzOH | Benzylalkohol | PM | Methoxypropanol |

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Epoxidharz-Dispersionen

423 g Epoxidharz (A) werden geschmolzen und bei 100°C mit Reaktivverdünner gemäß (C-1) homogenisiert und bei 90°C ggf. mit 81 g Dispergiermittel (B) versetzt (Harze 1.1 und 1.2). Man rührt bei 80°C zügig 50 bis 90 g Wasser ein, rührt bis zur Phaseninversion und gibt schrittweise ca. 170 g Wasser zu, wobei die Temperatur zum Schluß bei 60°C liegt. Es wird mit etwas Wasser auf etwa 2500 mPa·s eingestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Epoxid-Polyacrylat-Dispersionen

423 g Epoxidharz (A) werden geschmolzen und bei 100°C mit Verdünnungsmittel gemäß (C), bestehend aus Reaktivverdünnern (C-1) und Monomeren (C-2) homogenisiert und bei 90°C mit 81 g Dispergiermittel (B) versetzt. Man rührt bei 80°C zügig 50 bis 90 g Wasser ein, rührt bis zur Phaseninversion und gibt schrittweise ca. 170 g Wasser zu, wobei die Temperatur zum Schluß bei 60°C liegt. Man gibt einen Massenanteil von 1% (bezogen auf die Masse des Monomeren (C-2)) an tert.-Butylhydroperoxid zu und homogenisiert 30 Minuten, wobei man auf 60°C hält. Man hält bei dieser Temperatur, gibt 0,05 ml FeSO₄-7-Hydrat-Lösung (2% in Wasser) zu und dosiert während 1,5 Stunden einen Massenanteil von 1,5% (bezogen auf die Masse der Monomeren) Ascorbinsäure als Lösung in etwa 45 g Wasser zu (ggf. synchron die restlichen Monomere), wobei eine leichte Exothermie zu beobachten ist. Nachdem der Ansatz noch 1,5 h bei 60°C nachreagieren konnte, wird mit etwas Wasser auf etwa 2500 mPa·s eingestellt.

Tabelle

| Bsp. | Harz | Reaktiv- verd. (%) | Lösungs- mittel (%) | Mono- mere (%) | nfA (%) | EGG mmol/kg | EV Lf. (g/mol) | TG (nm) | Visk. (mPa·s) |
|-------|------|-----------------------|---------------------------|----------------------|------------|----------------|-------------------|------------|------------------|
| III.1 | I.1 | 5 HDDGE | 0 | 9 MMA, 1 GlyMA | 60,5 | 1233 | 811 | 406 | 6300 |
| III.2 | I.3 | 5 HDGE | 0 | 10 MMA | 58,5 | 1253 | 798 | 523 | 5400 |
| III.3 | I.3 | 7 TBPGE | 3 BzOH, 7 PM | 0 | 53,6 | 1182 | 846 | 568 | 3900 |
| III.4 | I.3 | 7 CGE | 3 BzOH, 7 PM | 0 | 55,2 | 1178 | 849 | 624 | 6100 |
| III.5 | I.3 | 7 HDDGE | 3 BzOH, 7 PM | 0 | 53,6 | 1258 | 795 | 531 | 3000 |
| III.6 | I.3 | 7 AGE | 3 BzOH, 7 PM | 0 | 53,9 | 1116 | 896 | 563 | 3000 |
| III.7 | I.3 | 7 EHGE | 3 BzOH, 7 PM | 0 | 52,2 | 1182 | 846 | 496 | 3100 |
| V.1 | I.3 | 0 | 3 BzOH, 7 PM | 0 | 53,0 | 1000 | 1000 | 600 | 1200 |
| V.2 | I.3 | 0 | 3 BDG, 7 TX | 0 | 49,0 | 980 | 1020 | 530 | 3500 |
| V.3 | I.3 | 0 | 7 PM | 0 | 52,6 | 1052 | 950 | 634 | 3000 |
| V.4 | I.1 | 0 | 0 | 10 MMA | 63,1 | 1111 | 900 | 863 | 1000 |
| V.5 | I.1 | 0 | 0 | 9 MMA, 1 GlyMA | 63,2 | 1170 | 855 | 595 | 590 |

Abkürzungen:

nfA nichtflüchtige Anteile, Festkörper (1 g, 1 h, 125°C)

EGG Epoxidgruppengehalt

EV Epoxidäquivalentgewicht

TG Teilchengröße, Photonenkorrelationsspektroskopie, monomodal

IV. Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel

50 g Dispersion werden mit einem Härtungsmittel gemäß EP-A 0 000 605 (Beispiel 5c), welches mit Wasser auf 40% verdünnt wurde (Gehalt an aktiven Wasserstoff-Atomen 31,25 mmol/kg; "H-Aktiv-Äquivalentgewicht" 320 g/mol), im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 gemischt und als Klarlack auf entfettete Glasplatten aufgezogen (Naßfilm-Schichtdicke ca. 200 µm). Trocknung erfolgt bei Raumtemperatur.

V. Anwendungstechnische Eigenschaften

Erläuterung der Prüfungsbedingungen:

1. Staubtrocken: Auf den Film gestreute Glasperlen lassen sich nach der Aushärtung nicht mehr mit einem Pinsel entfernen.
2. Klebfrei: Die Glasperlen lassen sich nach der Aushärtung mit einem Pinsel entfernen.

3. Topfzeit ("Pot-life"): Nach dem Mischen von Härter und Dispersion werden halbstündlich Filme mit einer Naßfilmdicke von 200 µm aufgezogen. Das Auftreten einer Trübung im Film nach Aushärtung zeigt das Ende der Verarbeitungszeit an und wird als Prüfergebnis eingetragen.

4. Härte: Pendelhärte nach König, DIN 53 157.

5. Wasserfestigkeit nach 24 h, Lagerung bei Raumtemperatur: Auf Glasplatten mit 200 µm Naßfilmdicke aufgezogene Filme werden nach 24 h Lagerung in Wasser bei Raumtemperatur geprüft. Die Bewertungsskala reicht von 0 = sehr gut bis 5 = schlecht. 5

6. MFT-Kurve: Auf einer Coesfeld (MFT-"D")-Meßbank wurde die Änderung der MFT (Mindest-Filmbildetemperatur) im Laufe der Reaktionszeit gemessen. Fehler bei der Filmbildung (Trocknungstemperatur niedriger als MFT) treten auf in Form von Filmrissen, Trübung und Weißanlaufen; die Temperatur, bei welcher gerade noch ein intakter Film auftritt, ist die MFT. Auf diese Weise wurden MFT-Reaktionszeit-Funktionen für eine Reaktionstemperatur von 20°C erhalten. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Anwendungstechnische Ausprüfung der Beschichtungsmittel

Epoxidharz-Dispersionen

| Beispiel | | III.2 | III.3 | III.4 | III.5 | III.6 | V.1 | V.2 | V.3 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--------|--------|
| Härter | g | 23,6 | 23,6 | 25,2 | 22,3 | 23,6 | 20,0 | 19,6 | 20,5 |
| Verarbeitungszeit | h,min | 3,50 | 6,05 | 6,00 | 6,30 | 6,10 | 3,30 | 4,00 | 0,25 |
| Staubsrocken | h,min | 0,30 | 0,45 | 0,50 | 0,35 | 0,40 | 0,30 | 1,35 | 0,40 |
| Klebfrei | h,min | 6,10 | 4,45 | 4,50 | 4,30 | 5,45 | 5,00 | 8 - 24 | 8 - 24 |
| Verlauf | * | 0 | 0 | 0 | 0-1 | 0-1 | 0 | 0 | 0-1 |
| Filmtirübung | * | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Oberflächenkleber | * | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Pendelhärte n.1 d | s | 73 | 60 | 61 | 45 | 50 | 73 | 22 | 124 |
| n.2 d | s | 97 | 80 | 82 | 63 | 72 | 95 | 36 | 173 |
| n.7 d | s | 158 | 137 | 143 | 118 | 130 | 151 | 52 | 189 |
| Wasserfestigkeit n.1 d | * | 1-2 | 2 | 1-2 | 2 | 2 | 1-2 | 2-3 | 1-2 |
| Pendelhärte nach Wasserfestigkeit s | s | 63 | 51 | 51 | 44 | 46 | 61 | 21 | 109 |
| MFT Start | °C | 5,2 | 2,8 | 5,0 | 1,3 | - 1,8 | 6,5 | - 16,2 | 13,0 |
| Steigung | | 0,09 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,07 | 0,09 | 0,17 | 0,48 |

*Skala 0 = sehr gut bis 5 = ungenügend

Man erkennt sehr deutlich die erheblich verlängerte Verarbeitungszeit der Systeme mit Reaktivverdünner. Deren Filme weisen vergleichbare Eigenschaften zu Standard-Systemen auf (V.1 und V.3), während der Vergleich V.2 sogar gegenüber den Standardsystemen zurückfällt, ohne daß durch Texanol eine übermäßige Topfzeitverlängerung eintritt. Insgesamt sind die erfindungsgemäßen Beschichtungen nur unwesentlich weicher

als die Standards V.1 und V.3.

Die Kombination Butyldiglykol + Texanol (V.2) senkt zwar die MFT am stärksten ab, bringt jedoch aufgrund des starken MFT-Anstiegs während der Härtung (Vernetzung und Verdunstung parallel) trotzdem nicht die zu erwartende Topfzeitverlängerung.

V.3 besitzt eine unzureichend niedrige Topfzeit, da hier nur Methoxypropanol als Koaleszenzmittel vorliegt, welches nicht effektiv genug ist. 5

Epoxy-Acrylat-Dispersionen

| Beispiel | | III.1 | III.2 | V.4 | V.5 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|
| Härter | g | 16,9 | 17,1 | 22,1 | 17,0 |
| Verarbeitungszeit | h:min | 2;50 | 3;00 | 0;15 | <0;30 |
| Staubtrocken | h:min | 0;45 | 0;45 | 0;25 | 0;30 |
| Klebfrei | h:min | 4;30 | 4;30 | 1;15 | 1;10 |
| Verlauf | * | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Filmtrübung | * | 0 | 0-1 | 3-4 | 0 |
| Oberflächenkleber | * | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Pendelhärtenach 1 d | s | 62 | 55 | 132 | 146 |
| nach 2 d | s | 89 | 77 | 149 | 177 |
| nach 7 d | s | 145 | 132 | 188 | 201 |
| Wasserfestigkeit nach 1 d | * | 0-1 | 1-2 | 4 | 0-1 |
| Pendelhärte nach Wasserfestigkeit | s | 84 | 63 | 83 | 103 |

*Skala 0 = sehr gut bis 5 = ungenügend

Während die Vergleichssysteme unpraktikabel kurze Verarbeitungszeiten aufweisen und V.4 zudem eine wasserempfindliche Beschichtung liefert, zeigt sich auch hier der vorteilhafte Effekt durch die Reaktivverdünner. Lediglich die hohe Filmhärte der Standards kann nicht erreicht werden. 45

Zeitpunkt und Art der Zugabe des Reaktivverdünners

Die Dispersion III.5 wurde mit Beckopox EP 384w verglichen, wenn letzterer Dispersion der Hexandiol-Diglycidyläther nachträglich zugefügt wurde. 50

| Beispiel | | III.5 | III.5-1 | III.5-2 |
|--|-------|-------|---------|---------|
| Reaktivverdünner HDDGE | g | - | 1,75 | 1,75 |
| Härter | g | 22,3 | 14,4 | 14,4 |
| Verarbeitungszeit | h,min | 5,50 | 3,30 | 3,30 |
| Staubtrocken | h,min | 0,50 | 0,50 | 0,50 |
| Klebfrei | h,min | 5,10 | 5,00 | 5,10 |
| Trübung | * | 0 | 0 | 0 |
| Pendelhärtenach 1 d | s | 49 | 57 | 54 |
| nach 2 d | s | 83 | 87 | 86 |
| nach 7 d | s | 179 | 187 | 186 |
| Wasserfestigkeit nach 1 d | * | 1-2 | 1-2 | 1-2 |
| Pendelhärte nach Wasserfestig- keit | s | 56 | 58 | 58 |

*Skala 0 = sehr gut bis 5 = ungenügend

III.5-1: HDDGE 5 Minuten lang mit Teflon-Disk am Dissolver eindispersiert.

III.5-2: HDDGE 5 Minuten lang mit Spatel eingeführt.

Hier zeigt sich, daß außer einer deutlichen Topfzeit-Verlängerung bei Zugabe des Reaktivverdünners vor dem Dispergieren des Basisharzes keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Dispersionen bestehen.

Patentansprüche

1. Wäßrige, lösungsmittelarme Beschichtungsmittel enthaltend

(I) eine Basisharz-Dispersion, bestehend aus

(A) einem Epoxidharz, das ein Kondensationsprodukt ist aus Massenanteilen von

(A-1) 50 bis 95% einer oder mehrerer Epoxidverbindung(en) mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül

(A-2) 5 bis 50% eines aromatischen Polyols

(B) einem Dispergiermittel aus

(B-1) einem Kondensationsprodukt aus

(B-11) einem aliphatischen Polyol mit einer gewichtsmittleren molaren Masse (M_w) von 200 bis 20 000 g/mol und

(B-12) einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül, und

(C) einem Verdünnungsmittel, bestehend aus

(C-1) niedermolekularen, flüssigen epoxyfunktionellen Verbindungen, sowie

(D) Wasser,

(II) ein wäßriges Härtungsmittel für das modifizierte Epoxidharz (I), welches sich für die Härtung bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen (forcierte Trocknung) eignet,

wobei die Komponenten (I) und (II) in solchen Massenanteilen eingesetzt werden, daß das Verhältnis der Anzahl der zur Umsetzung befähigten Epoxidgruppen in (I) zur Anzahl der Aminwasserstoffatome in (II) zwischen 1 : 0,75 und 1 : 2,0 liegt.

2. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxidharz (A) ein Kondensationsprodukt ist aus Massenanteilen von

(A-1) 55 bis 85% einer oder mehrerer Epoxidverbindung(en) mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und einem Epoxidgruppengehalt von 300 bis 12 000 mmol/kg

(A-2) 15 bis 45% eines aromatischen Polyols.

3. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Epoxidharzes (A) als zusätzliches Edukt Massenanteile von (A-3) 1 bis 25% modifizierender Verbindungen mit mindestens zwei epoxid-reaktiven Gruppen verwendet werden.

4. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den

- Edukten zur Herstellung des Dispergiermittels (B-1) das Verhältnis der Anzahl der OH-Gruppen in (B-11) zu der der Epoxidgruppen in (B-12) 1 : 0,5 bis 1 : 3,5 beträgt und der Epoxidgruppengehalt dieses Kondensationsproduktes (B1) zwischen 2,5 und 200 mmol/kg liegt.
5. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel (B) zusätzlich nichtionische Tenside enthält. 5
6. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdünnungsmittel (C) zusätzlich radikalisch polymerisierbare olefinisch ungesättigte Verbindungen (C-2) enthält, die ansonsten inert sind.
7. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Dispersion ein Massenanteil von bis zu 10% Lösungsmittel enthalten ist. 10
8. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen gemäß (A-1) und (B-12) unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Polyglycidyläthern von mehrwertigen Alkoholen, Phenolen, hydrierten Phenolen und Novolaken sowie Polyglycidylestern von aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Polycarbonsäuren mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen mit einem Epoxidgruppengehalt zwischen 300 und 12 000 mmol/kg. 15
9. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Epoxidgruppengehalt von (A-1) und (B-12) jeweils unabhängig voneinander zwischen 500 und 11 000 mmol/kg beträgt.
10. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Epoxidgruppengehalt von (A-1) und (B-12) jeweils unabhängig voneinander zwischen 2800 und 10 000 mmol/kg beträgt. 20
11. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Polyole (A-2) ausgewählt sind aus zwei- und mehrwertigen ein- und mehrkernigen Phenolen, deren Halogenierungsprodukten, sowie den Novolaken.
12. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als modifizierende Verbindungen (A-3) von aromatischen Polyolen verschiedene Körper mit mindestens zwei gegenüber Epoxidgruppen reaktiven funktionellen Gruppen eingesetzt werden. 25
13. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierenden Verbindungen (A-3) ausgewählt werden aus aliphatischen Polyaminen, Polyoxyalkylenmono- und diaminen, aliphatischen und aromatischen Polycarbonsäuren mit 2 bis 60 Kohlenstoffatomen, und aliphatischen Polyolen. 30
14. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen (B-1) ausgewählt werden aus Polyoxyalkylen-Polyglykolen mit gewichtsmittleren molaren Massen von 600 bis 12 000 g/mol.
15. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen (C-1) ausgewählt sind aus den niedermolekularen Äthern von Glycidylalkohol mit ein- und mehrwertigen Phenolen, alkylsubstituierten Phenolen und ein- und mehrwertigen aliphatischen verzweigten und unverzweigten Alkoholen und Estern von verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Carbonsäuren mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen. 35
16. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen (C-2) ausgewählt sind aus den Estern von α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäuren mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Vinylaromaten, Vinylestern und Vinylhalogeniden, α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäuren sowie deren Amiden und Nitrilen. 40
17. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtungsmittel (II) ausgewählt sind aus Polyaminen, Mannich-Basen, Epoxid-Amin-Addukten mit freien Aminogruppen, Polyamidoaminen und latenten Härtungsmitteln. 45
18. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die latenten Härtungsmittel ausgewählt sind aus Harnstoff, Dicyandiamid, (substituiertem) Imidazol, (substituiertem) Imidazolin, Guanidin, Aceto- und Benzo-Guanamin.
19. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen modifizierten Epoxidharzdispersion (I), dadurch gekennzeichnet, daß zunächst das Epoxidharz (A) durch Kondensation der Komponenten (A-1), (A-2) und gegebenenfalls (A-3) bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Kondensationskatalysatoren hergestellt wird, anschließend bei tieferer Temperatur zumindest eine Teilmenge des Verdünnungsmittels (C) zugefügt wird und gegebenenfalls eine teilweise Reaktion der Monomeren (C-2) mit dem Epoxidharz (A) vollzogen wird, darauf das Dispergiermittel (B) einhomogenisiert wird und eine wäßrige Dispersion durch portionsweises Zudosieren von Wasser (D) erhalten wird, worauf man mit Hilfe eines geeigneten Initiatorsystems und gegebenenfalls unter Zugabe des restlichen Verdünnungsmittels (C) bei geeigneten Temperaturen die Monomeren (C-2) vollständig in eine Polymerdispersion überführt. 50
20. Wäßrige, lösemittelarme Beschichtungsmittel hergestellt nach dem Verfahren von Anspruch 19.
21. Beschichtungen, hergestellt mit dem Beschichtungsmittel nach Anspruch 1. 60
22. Matte Klarlacke, enthaltend wäßrige Dispersionen nach Anspruch 1.
23. Wasserverdünnbare Klebstoffe, enthaltend wäßrige Dispersionen nach Anspruch 1. 65